

文章编号:1007-9629(2024)11-1054-07

饱和度对碱矿渣砂浆抗碳化性能的影响

廖子墨¹, 肖泽荣², 郑祥增³, 江璇¹, 季韬^{1,*}

(1. 福州大学土木工程学院, 福建福州 350108; 2. 福州市规划设计研究院集团有限公司, 福建福州 350108; 3. 福建省平潭综合实验区交通与建设局, 福建平潭 305400)

摘要:采用 X 射线衍射、热重分析、核磁共振和压汞法, 研究了饱和度对以水玻璃为激发剂的碱矿渣砂浆 (ASm) 抗碳化性能的影响。结果表明, 随着饱和度的降低, 水化硅(铝)酸钙 (C-(A)-S-H) 凝胶脱钙更严重, ASm 总孔隙率增大, 最可几孔径增加, 碳化生成的亚稳态文石和球霏石增多, ASm 抗碳化性能变差, 抗压强度保留率降幅和碳化深度增幅降低。

关键词:碱矿渣砂浆; 饱和度; C-(A)-S-H 凝胶; 抗碳化性能

中图分类号: TU526

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.11.011

Influence of Saturation Degree on Carbonization Resistance of Alkali-Activated Slag Mortar

LIAO Zimo¹, XIAO Zerong², ZHENG Xiangzeng³, JIANG Xuan¹, JI Tao^{1,*}

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fuzhou Planning & Design Research Institute Group Co., Ltd., Fuzhou 350108, China; 3. Transportation and Construction Bureau of Pingtan Comprehensive Experimental Zone, Pingtan 305400, China)

Abstract: The influence of saturation degree on the carbonation resistance of alkali-activated slag mortar (ASm) with water glass as activator was studied by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, nuclear magnetic resonance, and mercury intrusion porosimetry. The results show that with the decreases of saturation degree, the decalcification of calcium aluminosilicate hydrate (C-(A)-S-H) gel becomes more severe, the total porosity and the most probable pore size of ASm increase. The unstable aragonite and vaterite generated by carbonation increase with the decreases of the saturation degree, resulting in the deterioration of the carbonation resistance of ASm. With the decreases of saturation degree, the reduction in compressive strength retention rate and the increase in carbonation depth of ASm are decreased.

Key words: alkali-activated slag mortar; saturation degree; C-(A)-S-H gel; carbonization resistance

与传统水泥基材料相比, 碱激发胶凝材料具有性能优异、能耗低和原材料来源广泛等优点, 目前已成为建筑材料领域的研究热点^[1-2]。与普通硅酸盐水泥 (OPC) 相比, 碱矿渣水泥 (AAS) 碳化产物较少, 水化硅(铝)酸钙 (C-(A)-S-H) 的脱钙是 AAS 碳化的主要原因^[3]。CO₂ 与 C-(A)-S-H 凝胶发生反应, 生成 CaCO₃ 和含 Na、Al、Si 等元素的高度交联 C-(A)-S-H

凝胶, 其相较于未碳化时的 C-(A)-S-H 凝胶更加松散。较差的抗碳化性能制约了 AAS 在工程中的应用^[4]。

增大矿渣细度, 提高矿渣中的镁含量、水玻璃模数和碱当量, 以及采用热养护均有助于提高 AAS 的抗碳化性能^[5-7]。此外, 通过掺入改性多壁碳纳米管、聚乙烯醇纤维、聚丙烯纤维、类水滑石、硅烷偶联剂、

收稿日期: 2023-10-14; 修订日期: 2024-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52278248)

第一作者: 廖子墨 (2001—), 女, 福建福鼎人, 福州大学博士生. E-mail: 371709315@qq.com

通讯作者: 季韬 (1972—), 男, 浙江泰顺人, 福州大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: jt72@163.com

氧化镁膨胀剂和CaO均可抑制AAS的碳化^[3, 8-12]. 混凝土饱和度(砂浆内部含水孔隙体积与总孔隙体积的比值)与环境湿度密切相关. 然而,饱和度对碱矿渣砂浆(ASm)抗碳化性能的影响及机理尚不清楚.

本文采用X射线衍射(XRD)、热重分析(TG-DTG)、核磁共振(NMR)和压汞法(MIP),研究了饱和度 S_D 对ASm抗碳化性能的影响,以为碱激发水泥基材料的推广应用提供依据.

1 试验

1.1 原材料及配合比

S95矿渣粉来自福建润鑫建材有限公司,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、比值等除特殊说明外均为质量分数或质量比)见表1;NaOH由上海国药集团提供;水玻璃原液由山东优索化工科技有限公司提供,采用NaOH将其模数调为1.4;标准砂由厦门艾思欧标准砂有限公司提供;拌和水为去离子水.设置ASm的碱当量为4%,胶砂比为1:2,水胶比为0.4,其配合比见表2.设置饱和度 S_D 为50%、70%和90%,将不同饱和度下的碳化试件分别记为CM-50、CM-70和CM-90;未碳化未经饱和度处理(即碳化时间 $t_c=0$ d)的试件记为NCM.

表1 矿渣的化学组成
Table 1 Chemical composition (by mass) of slag
Unit: %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
34.29	35.74	16.45	9.44	0.60

表2 ASm的配合比
Table 2 Mix proportion of ASm
Unit: kg/m³

NaOH	Primary water glass	Standard sand	Slag	Water
17.87	122.29	1 313.00	600.00	179.00

1.2 不同饱和度试件的制备

将浆体浇筑在40 mm×40 mm×160 mm的模具内,置于(20±2)°C、相对湿度RH=(65±5)%下养护24 h后,将试件放入饱和Ca(OH)₂溶液的恒温水浴中养护28 d,记录饱和试件的质量 m_s .将试件四面密封,放入50 °C干燥鼓风烘箱中烘干至恒重,记录完全干燥的样品质量 m_d .将ASm的质量 m 与干燥时间绘制成曲线,得到图1,由此可确定不同饱和度试件的干燥时间.不同饱和度下试件的质量 m_{SD} 为:

$$m_{SD} = m_s - (1 - S_D)(m_s - m_d) \quad (1)$$

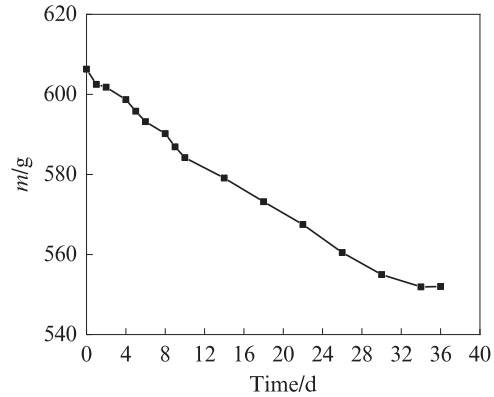


图1 ASm质量随干燥时间的变化曲线
Fig. 1 Variation of ASm mass with drying time

用电工胶带将达到目标饱和度的试件密封,放入50 °C的烘箱内进行水分重分布,并保证水分重分布时间不少于水分散失时间的1.5倍,使水分在试件内均匀分布^[13].用湿度传感器测试水分重分布完成后试件表面的相对湿度,得到ASm表面相对湿度与饱和度的关系,结果见图2.

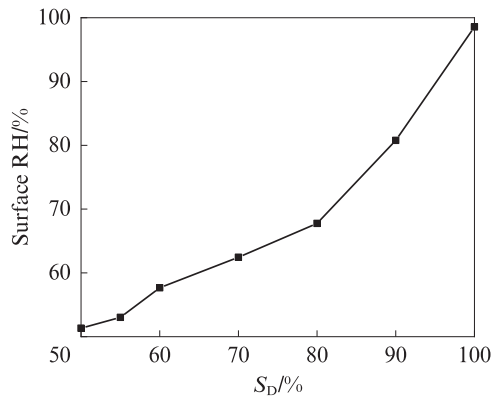


图2 ASm表面相对湿度与饱和度的关系
Fig. 2 Relationship between surface RH and saturation of ASm

1.3 试验方法

采用GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》测试ASm碳化时间为0、3、7、28 d的抗压强度.抗压强度保留率 R_C 计算式为:

$$R_C = \frac{f_{cn}}{f_{ct}} \quad (2)$$

式中: f_{cn} 、 f_{ct} 分别为碳化后和未碳化试件的抗压强度.

碳化深度的测试方法参照GB/T 50082—2019《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》,碳化箱温度为(20±2)°C,CO₂质量分数为20%,由图2根据不同饱和度来设置相对湿度.采用1%酚酞酒精溶液测试不同碳化时间 t_c 下试件的碳化深度,设置

t_c 为0、3、7、14和28 d.

对NCM和碳化28 d饱和度分别为50%、70%、90%的试件进行微观测试.XRD采用Panalytical生产的X'Pert Pro-MPD型X射线衍射仪进行测试;TG-DTG采用耐驰STA449F5型同步热分析仪进行测试;NMR采用瑞士Bruker公司生产的AVANCE III 600型全数字化核磁共振波谱仪,MASVTN探头为4 mm,磁体为Ultra Shield Plus SB (54 mm)、11.7 T磁场、500 MHz,射频通道为H-100W和X-300W,在7 kHz自旋速率的条件下记录 ^{29}Si MAS NMR图谱,在13 kHz自旋速率的条件下记录 ^{27}Al MAS NMR图谱;MIP采用Quantachrome PM 60型压汞仪进行测试.

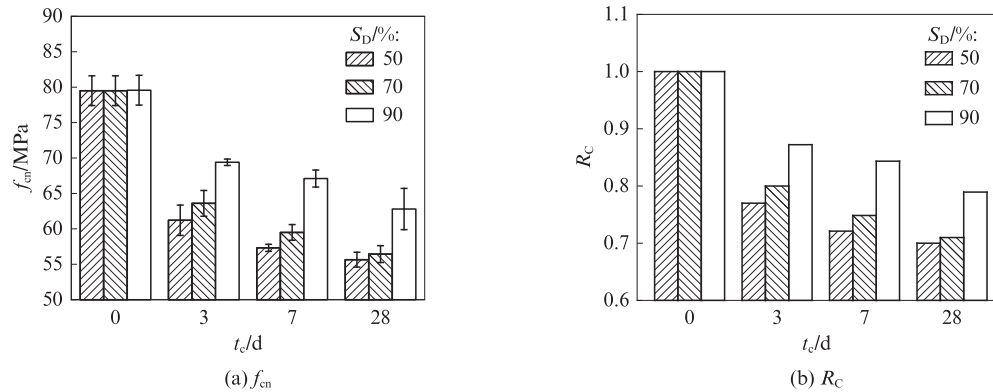


图3 ASm的抗压强度及其保留率随碳化时间的变化

Fig. 3 Variation of compressive strength and its retention of ASm with carbonization time

2.2 碳化深度

不同饱和度下ASm碳化深度随碳化时间的变化见图4.由图4可见:试件CM-90的碳化深度明显低于试件CM-70,且两者差值随碳化时间增加而增大;当碳化28 d时,试件CM-90的碳化深度比试件CM-70低65.2%;当碳化0~3 d时,试件CM-50和试件CM-70的碳化深度非常接近,曲线几乎重叠;随着碳化时间的增加,试件CM-70的碳化深度与试件CM-50的差值逐渐增大,当碳化28 d时,试件CM-70的碳化深度比试件CM-50减小了17.9%.由此可见,随着饱和度的降低,ASm碳化深度增幅减小.

2.3 XRD

ASm的XRD图谱见图5.由图5可见:试件NCM中存在矿渣未完全反应产生的矿渣颗粒残余结晶相;碳化后生成的碳化产物主要为3种不同相型的 CaCO_3 ——方解石、文石和球霏石;在试件CM-90中,方解石结晶度较高,球霏石和文石的结晶度较小,这是因为当饱和度较高时,孔隙内部水分含量较

2 结果与分析

2.1 抗压强度

ASm的抗压强度及其保留率随碳化时间的变化见图3.由图3可见:随着碳化时间的增加,ASm的抗压强度降低;ASm在碳化3、7、28 d的抗压强度均随着饱和度的降低而降低;碳化28 d后,试件CM-90、CM-70和CM-50的抗压强度分别为61.2、55.6和54.8 MPa,抗压强度保留率分别为0.79、0.71和0.70;当饱和度从90%下降至70%时,抗压强度保留率减少了10.1%;当饱和度从70%下降至50%时,抗压强度保留率仅下降了1.4%.由此可见,随着饱和度的降低,ASm抗压强度保留率降幅减小.

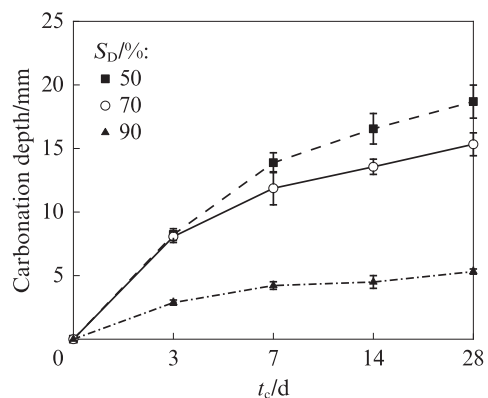


图4 不同饱和度下ASm碳化深度随碳化时间的变化

Fig. 4 Variation of carbonization depth of ASm with carbonization time under different saturation degree

多, CO_2 不易进入试件的更深层,碳化反应在表层进行了较长时间,大部分亚稳态的文石和球霏石转变为方解石;对于试件CM-70和CM-50, CO_2 能更容易地进入砂浆内部发生碳化反应.因此,相较于试件CM-90,试件CM-70和CM-50在碳化深度前沿生成更多不稳定的文石和球霏石.

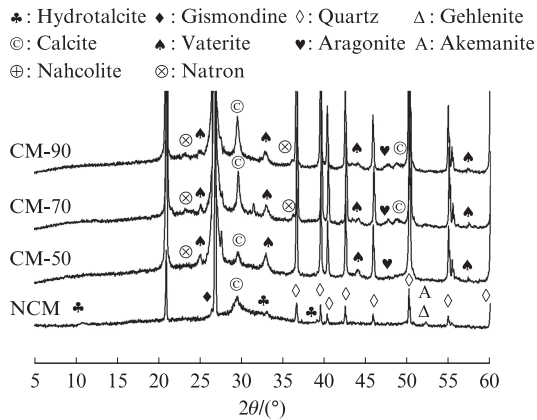


图5 ASm的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of ASm ($t_c=28$ d)

2.4 TG-DTG

ASm的TG-DTG曲线见图6.由图6可见:试件NCM在50~200 °C之间有1个较为明显的下降段,主要对应C-(A)-S-H凝胶的吸热分解,由此可知C-(A)-S-H凝胶是ASm的主要水化产物;在50~200 °C温度区间,C-(A)-S-H凝胶峰质量损失大小排序为CM-90>CM-70>CM-50,这是因为AAS体系的碳化主要会导致C-(A)-S-H凝胶的脱钙,随着饱和度的减小,CO₂的渗透性升高,ASm碳化深度增大,C-(A)-S-H凝胶脱钙反应增多,保留的C-(A)-S-H凝胶量减小,碳化后抗压强度降低;碳化

后的ASm在500~750 °C的失重峰主要是由CaCO₃受热分解引起的;试件CM-90在700 °C左右区域比试件CM-70和CM-50质量损失更大,这表明在试件表层CM-90的碳化时间更长,CO₂在该区域停留更久,不稳定的文石和球霏石大部分转化为方解石;试件CM-50中CaCO₃特征峰更靠近温度较低的区域,说明碳化产物大多为亚稳态的文石和球霏石,试件CM-70生成的文石、球霏石和方解石介于试件CM-90与CM-50之间.综上,ASm的TG-DTG分析结果与其XRD结果一致.

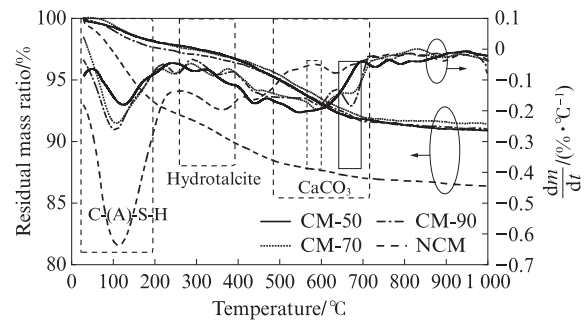


图6 ASm的TG-DTG曲线
Fig. 6 TG-DTG curves of ASm ($t_c=28$ d)

2.5 NMR

ASm的²⁹Si NMR图谱见图7.由图7可见,与试件NCM相比,碳化后ASm的Q¹(end of chain)和Q²

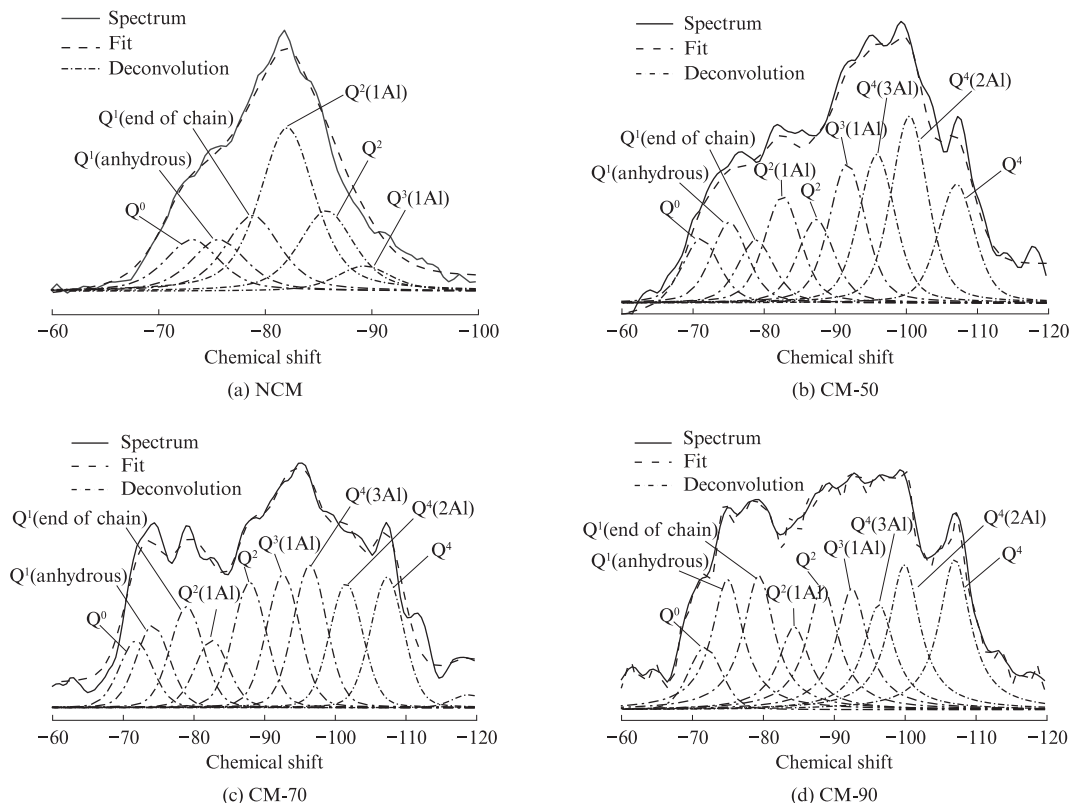


图7 ASm的²⁹Si NMR图谱
Fig. 7 ²⁹Si NMR spectra of ASm ($t_c=28$ d)

信号明显减弱, $Q^3(1Al)$ 交联结果信号增强, Q^4 信号的形成十分明显, 说明高度交联 C-(A-)S-H 凝胶的形成. 这表明 ASm 的碳化会使 C-(A-)S-H 凝胶脱钙, 聚合度增加, 形成多聚体, 为 Al 提供了更多的取代位置.

^{29}Si NMR 去卷积分析计算结果及 C-(A-)S-H 平均链长 L_{mean} 见表 3 (表中 $I(Q^n)$ 为 Q^n 的相对含量). 由表 3 可见, 饱和度越低, C-(A-)S-H 凝胶的脱钙越严重, 生成高度交联的 C-(A-)S-H 凝胶越多, 聚合度和平均链长越大, ASm 的碳化程度越大.

表 3 ^{29}Si NMR 去卷积分析计算结果及 C-(A-)S-H 平均链长
Table 3 Deconvolution analysis calculation results of ^{29}Si NMR and mean chain length of C-(A-)S-H

Specimen	$I(Q^0)/\%$	$I(Q^1$ (anhydrous))/ $\%$	$I(Q^1$ (end of chain))/ $\%$	$I(Q^2$ (1Al))/ $\%$	$I(Q^2)/\%$	$I(Q^3$ (1Al))/ $\%$	$I(Q^4$ (3Al))/ $\%$	$I(Q^4$ (2Al))/ $\%$	$I(Q^4)/\%$	L_{mean}
NCM	8.53	8.51	14.04	29.25	14.91	5.35				10.37
CM-90	5.94	8.36	11.73	7.86	12.68	11.48	13.93	13.74	13.26	6.17
CM-70	5.41	8.45	11.22	7.50	12.96	13.79	15.88	15.77	14.49	6.32
CM-50	6.49	8.13	6.33	6.74	9.43	14.06	15.96	17.86	15.01	8.17

ASm 的 ^{27}Al NMR 图谱见图 8. 由图 8 可见: 随着饱和度的降低, 六配位铝 Al[VI] 的共振峰强度降低, 类水滑石的含量减少; 当饱和度从 90% 降至 70% 时, Al(IV) 的强度降低, 这与大量 C-(A-)S-H

凝胶的分解有关; 当饱和度从 70% 降至 50% 时, Al(IV) 的强度增大, 说明 C-(A-)S-H 凝胶的分解速率变缓, 碳化使 Al 从类水滑石中分离出来, 进入 C-(A-)S-H 凝胶中. 此外, Al 可增大 C-(A-)S-H 凝胶的平均链长, 有助于形成高度交联的 C-(A-)S-H 凝胶^[14].

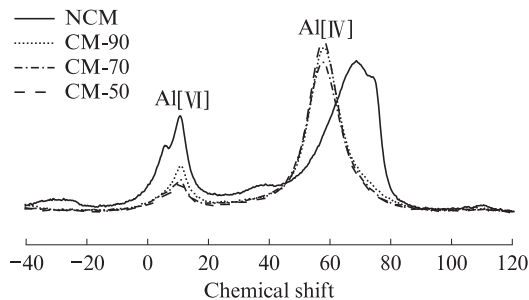


图 8 ASm 的 ^{27}Al NMR 图谱
Fig. 8 ^{27}Al NMR spectra of ASm ($t_c=28$ d)

2.6 孔结构

不同饱和度下 ASm 的累计孔体积和孔径 d 分布见图 9, 孔结构特征参数见表 4. 由图 9 和表 4 可见, 随着饱和度的降低, 碳化后 ASm 的总孔隙率 (体积分数)、有效孔隙率 (体积分数)、平均孔径和中值孔径均增大, 最可几孔径增加, 即 ASm 中可供 CO_2 传输的孔增多, CO_2 的扩散变得更容易.

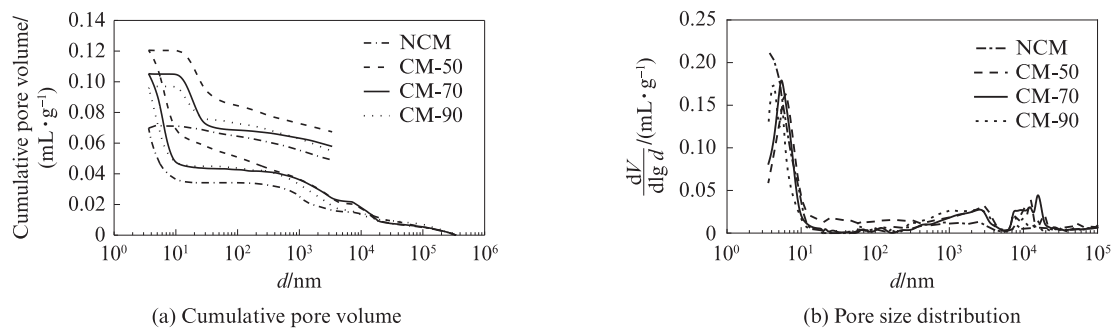


图 9 不同饱和度下 ASm 的累计孔体积和孔径分布
Fig. 9 Cumulative pore volume and pore size distribution of ASm with different saturation degree ($t_c=28$ d)

表 4 不同饱和度下 ASm 的孔结构特征参数

Table 4 Pore structure characteristic parameters of ASm with different saturation degree ($t_c=28$ d)

Specimen	Total porosity (by volume)/%	Effective porosity (by volume)/%	Average pore size/nm	Medium pore size/nm	Most probable pore size/nm	Pore size distribution/%		
						$d < 50$ nm	$50 \text{ nm} \leq d \leq 100$ nm	$d > 100$ nm
CM-90	9.56	3.99	10.01	4.85	4.85	5.08	0.11	4.37
CM-70	10.53	4.75	10.27	5.74	5.74	6.20	0.06	4.27
CM-50	12.06	5.32	12.70	6.13	6.12	6.59	0.38	5.09

CO₂有效扩散系数 D_g 对 ASm 的抗碳化性能起到决定性作用。 D_g 越大,CO₂在 ASm 孔隙内的传输速率越快,ASm 的抗碳化性能越差。ASm 的 D_g 计算式^[15-16]为:

$$D_g = \frac{\varphi(1 - S_D)^n f_{cn}}{\Omega \left[1 + \frac{\lambda}{2(\gamma - \delta)} \right]} \times D_g^0 \quad (3)$$

式中: φ 为总孔隙率; Ω 为孔结构弯折度; γ 为未饱和孔的平均孔径; δ 为未饱和孔径上的水膜厚度; n 为未饱和孔介质中的阻滞因子,取 $n=6$; λ 是 CO₂分子平均自由程,取 $\lambda=45$ nm; D_g^0 为 CO₂基础扩散系数。

对不同饱和度下未碳化 ASm 的 CO₂有效扩散系数 D_g 、最大饱水直径 d_p 及 Knudsen 扩散孔占比 ε_2 进行计算,结果见图 10。由图 10 可见,饱和度越低,ASm 的 D_g 越大, d_p 越小,孔结构内部越难以形成连续的水通道。CO₂在 AAS 体系中有 3 类扩散孔——Fick 扩散孔 ($d > 10\lambda$)、过渡区扩散孔 ($10\lambda \geq d \geq \lambda$) 和 Knudsen 扩散孔 ($\lambda > d > d_p$)^[16]。在 Knudsen 扩散孔的孔径范围内,CO₂易与 C-(A)-S-H 凝胶发生脱钙反应,因此 Knudsen 扩散孔占比 ε_2 越大, D_g 也越大,90%、70% 和 50% 饱和度下未碳化 ASm 的 ε_2 分别为 9.8%、38.6%、51.0%。

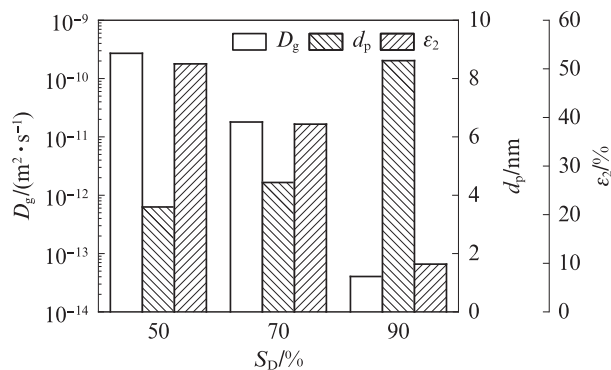


图 10 不同饱和度下未碳化 ASm 的 CO₂有效扩散系数、最大饱水直径及 Knudsen 扩散孔占比

Fig. 10 D_g , d_p and ε_2 of uncarbonated ASm with different saturation degree

3 结论

(1)随着饱和度的降低,ASm 的 CO₂渗透性增大,C-(A)-S-H 凝胶的脱钙更严重,碳化产物更多的是亚稳态文石和球霏石,碳化后 ASm 的总孔隙率增大,最可几孔径增加,使得 ASm 在不同碳化时间下的抗压强度及强度保留率降低。当饱和度从 90% 下降至 70% 时,ASm 的抗压强度保留率降低了 10.1%;

当饱和度从 70% 下降至 50% 时,ASm 的抗压强度保留率降低了 1.4%。随着饱和度的降低,ASm 抗压强度保留率降幅减小。

(2)饱和度越低,ASm 的最大饱水直径越小,孔结构内部更难以形成连续的水通道,CO₂有效扩散系数 D_g 增大,ASm 的碳化深度增大,抗碳化性能降低。90% 饱和度下 ASm 的碳化深度在不同碳化时间均明显低于 70% 饱和度,50% 和 70% 饱和度 ASm 的碳化深度在碳化 0~3 d 时较为接近,在 3~28 d 差值逐渐增大。随着饱和度的降低,ASm 碳化深度增幅降低。

参考文献:

- [1] LI F P, LU Y Y, LIU Z Z, et al. Reverse-diffusion phenomenon of high ductility fly ash-based geopolymer against carbonation[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(17):28954-28964.
- [2] MEI K Y, GU T, ZHENG Y Z, et al. Effectiveness and microstructure change of alkali-activated materials during accelerated carbonation curing[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 274:122063.
- [3] LI N, FARZADNIA N, SHI C J. Microstructural changes in alkali-activated slag mortars induced by accelerated carbonation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100:214-226.
- [4] XU R S, WANG H, ZHA Q K, et al. Improving the carbonation resistance of alkali-activated slag mortars with different additives: Experimental evaluations[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 366:130197.
- [5] 李兆恒,杨永民,蔡杰龙.不同环境因素对混凝土碳化深度的影响规律研究[J]. *人民珠江*, 2017, 38(1):21-24.
LI Zhaozheng, YANG Yongmin, CAI Jielong. Effects of the climate conditions to the carbonation depth of concrete[J]. *Pearl River*, 2017, 38(1):21-24. (in Chinese)
- [6] MCCASLIN E R, WHITE C E. A parametric study of accelerated carbonation in alkali-activated slag[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 145:106454.
- [7] LI Z G, LI S. Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 163:668-680.
- [8] LI F P, CHEN D F, YANG Z M, et al. Effect of mixed fibers on fly ash-based geopolymer resistance against carbonation[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 322:126394.
- [9] ZHANG M T, WANG F, LONG Y F, et al. Improving the carbonation resistance of alkali-activated slag mortars by calcined Mg/Al layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 216:106379.
- [10] 苏英,魏晓超,王迎斌,等.掺聚丙烯纤维的碱矿渣粉煤灰混凝土抗碳化性能及微结构[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(5):1481-1485.
SU Ying, WEI Xiaochao, WANG Yingbin, et al. Performance of carbonation resistance and micro-structure of alkali slag and fly

(下转第 1070 页)